

Requested Patent: DE3723522A1

Title:

DEVICE FOR REVERSIBLE OPTICAL DATA STORAGE AND ITS APPLICATION ;

Abstracted Patent: DE3723522 ;

Publication Date: 1989-02-02 ;

Inventor(s): EICH MANFRED DIPL PHYS [DE]; WENDORFF JOACHIM DR [DE] ;

Applicant(s): ROEHM GMBH [DE] ;

Application Number: DE19873723522 19870716 ;

Priority Number(s): DE19873723522 19870716 ;

IPC Classification: G03B42/00; G03H1/00; G11B7/00; G11B7/26 ;

Equivalents: ;

**ABSTRACT:**

The invention relates to a device for reversible optical information storage using polymeric blend systems as the storage medium, the device including a film of a polymeric blend system P as the storage medium and being set up in order that a heat source can be used to heat up the storage medium locally for storing and a local variation of the mixing state allows the information to be stored.

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



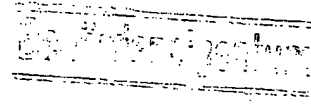
DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3723522 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 23 522.2  
㉑ Anmeldetag: 16. 7. 87  
㉒ Offenlegungstag: 2. 2. 89

㉓ Int. Cl. 4:  
**G 11 B 7/00**  
G 11 B 7/26  
G 03 B 42/00  
G 03 H 1/00  
// G 03 B 42/08

DE 3723522 A1



㉔ Anmelder:  
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉕ Erfinder:  
Eich, Manfred, Dipl.-Phys., 6000 Frankfurt, DE;  
Wendorff, Joachim, Dr., 6085 Nauheim, DE

㉖ **Vorrichtung zur reversiblen optischen Datenspeicherung und ihre Anwendung**

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur reversiblen optischen Informationsspeicherung unter Verwendung von polymeren Mischsystemen als Speichermedium, wobei die Vorrichtung einen Film aus einem polymeren Mischsystem P als Speichermedium enthält und eingerichtet ist, um mittels einer Wärmequelle das Speichermedium zur Einspeicherung lokal aufzuheizen und über eine lokale Variation des Mischungszustandes die Information einzuspeichern.

DE 3723522 A1

## Patentansprüche

1. Vorrichtung zur reversiblen optischen Informationsspeicherung unter Verwendung von polymeren Mischsystemen als Speichermedium, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung einen Film aus einem polymeren Mischsystem *P* als Speichermedium enthält und eingerichtet ist, um mittels einer Wärmequelle das Speichermedium zur Einspeicherung lokal aufzuheizen und über eine lokale Variation des Mischungszustandes die Information einzuspeichern.
2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Speichermedium ein makroskopisch homogenes, klares polymeres Mischsystem *P* verwendet wird.
3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Speichermedium ein makroskopisch inhomogenes, trübes Mischsystem *P* verwendet wird.
4. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Mischsysteme *P* die in der deutschen Offenlegungsschrift 34 36 476 A1 beschriebenen Polymermischungen angewendet werden.
5. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Speichermediums, bei welcher die Information eingespeichert wird, im Bereich des formstabilen Zustands unterhalb der Glastemperatur *T<sub>g</sub>* des polymeren Mischsystems *P* liegt und nach Abschalten der Wärmequelle die örtliche Information im Glaszustand des Polymeren fixiert wird.
6. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Speichermediums, bei welcher die Information eingespeichert wird, im viskoelastischen Zustand oberhalb der Glastemperatur *T<sub>g</sub>* des Mischsystems *P* liegt.
7. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eingerichtet ist zum Löschen der eingespeicherten Information indem lokal per Temperaturerhöhung und nachfolgende Abkühlung der ursprüngliche Mischungszustand im lokalen Bereich wieder hergestellt wird.
8. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eingerichtet ist zum Löschen der eingegebenen Gesamtinformation und Wiederherstellung des Ausgangszustandes, in dem die Temperatur des Speichermediums geeignet erhöht und anschließend abgekühlt wird.
9. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturerhöhung in eine homogene optisch klare Phase des verwendeten polymeren Mischsystems *P* führt.
10. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturerhöhung in die inhomogene optisch trübe Phase des verwendeten polymeren Mischsystems *P* führt.
11. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorrichtung ein Laser als Wärmequelle zugeordnet ist.
12. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsverhalten des Speichermediums so gewählt ist, daß die Information mit einem Laserstrahl geeigneter Wellenlänge und geeigneter Intensität eingespeichert und mit einem anderen Laserstrahl anderer Wellenlänge ohne Störung der gespeicherten Information ausgelesen werden kann.
13. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Film zwischen zwei übereinander angeordneten Platten oder Filmen befindet.
14. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Speichermedium in seinem Absorptionsverhalten der Emissionswellenlänge des Schreiblasers angepaßt ist.
15. Vorrichtung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Speichermedium einen in seinem Absorptionsverhalten der Emissionswellenlänge des Schreiblasers angepaßten Farbstoff enthält.
16. Vorrichtung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Mischsystem *P* durch Einpolymerisieren einer farbstoffhaltigen Comonomereinheit in seinem Absorptionsverhalten der Emissionswellenlänge des Schreiblasers angepaßt ist.
17. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die erforderliche Extinktion des Speichermediums über die Farbstoffkonzentration eingestellt wird.
18. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Auslesewellenlänge außerhalb des für den Schreibprozeß relevanten Absorptionsmaximums des Farbstoffs liegt.
19. Verfahren zur reversiblen optischen Informationsspeicherung, dadurch gekennzeichnet, daß man — ausgehend von abbildungsfähigen materiellen Strukturen — die zu speichernde Struktur mittels einer kohärenten monochromatischen Lichtquelle beleuchtet, und das Interferenzmuster, das durch Richtung, Amplitude und Phasenlage des von derselben Lichtquelle stammenden Referenzlichtwelle bestimmt wird, in einer Vorrichtung enthaltend einen makroskopisch orientierten Film aus einem polymeren Mischsystem *P* als Speichermedium gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 holographisch registriert und speichert.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Auslesen der analog optisch gespeicherten Information durch Beleuchtung des makroskopisch orientierten Films mit monochromatisch kohärentem Licht erfolgt.
21. Verfahren zur reversiblen optischen Informationsspeicherung, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Einspeicherung mittels eines Laserstrahls beliebigen Querschnitts eine digitale Phasenstruktur in einer Polymermischung als Speichermedium der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 erzeugt.
22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man den Laserstrahl und das Speichermedium sowohl beim Einspeichern als beim Auslesen der Information in definierter Weise relativ zu einander bewegt.
23. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einspeichern während des Bewegens die Intensität des Laserstrahls in geeigneter Weise moduliert wird.
24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einspeicherungsvorgang auf digita-

lem Wege über eine vorzugebende Intensitätsmodulation eine Phasenstruktur im Speichermedium erzeugt wird und die Reproduktion durch Ausleuchten des gewonnenen synthetischen Hologramms mit einer Referenzwelle erfolgt.

25. Verfahren gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Erzeugung der Phasenstruktur erforderliche Intensitätsmodulation rechnerisch ermittelt wird.

26. Verfahren gemäß den Ansprüchen 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die erzeugte Informationsdichte (ausgedrückt in Linien pro Längeneinheit) bezüglich aller drei Koordinatenachsen einerseits begrenzt wird durch die linearen Abmessungen des Speichermediums und andererseits durch maximal 2000 Linien pro mm.

27. Verwendung der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 zur reversiblen, optischen Speicherung von Information.

28. Verwendung der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 zur optischen Signalverarbeitung.

29. Verwendung der Vorrichtung gemäß Anspruch 28, zur Fourier-Transformations und -Faltung.

30. Verwendung der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 zur Herstellung von Abbildungssystemen.

31. Verwendung der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 zur Erzeugung und Speicherung von Hologrammen, die vergleichbare Abbildungseigenschaften haben wie Linsen.

32. Verwendung der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 in der kohärent optischen Korrelationstechnik.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur reversiblen optischen Datenspeicherung unter Verwendung eines als Informationsträger geeigneten polymeren Mischsystems und deren technische Anwendung.

#### Stand der Technik

Chemisch unterschiedliche Polymerspecies sind im allgemeinen infolge der geringen Mischungsentropie der langen Polymerketten und der positiven Mischungsentropie miteinander unverträglich.

Man kennt heute jedoch eine verhältnismäßig geringe Zahl miteinander verträglicher Polymere. Einige dieser Mischsysteme zeigen die Erscheinung, daß beim Erwärmen ein Trübungspunkt auftritt; es wird also beim Erwärmen eine Temperatur erreicht, bei der diese Polymermischung wieder in zwei miteinander unverträgliche Polymersysteme zerfällt: Diese Systeme zeigen eine untere kritische Lösungstemperatur (international: "lower critical solution temperature" – LCST).

Abb. 1 zeigt das Phasendiagramm solcher Polymermischungen mit unterer kritischer Lösungstemperatur

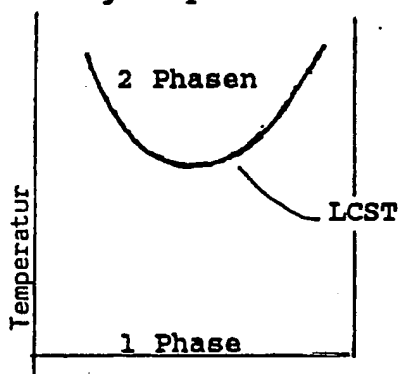


Abb. 1 Phasendiagramm von Polymermischungen mit unterer kritischer Lösungstemperatur (LCST).

Der Befund, daß gewisse Polymersysteme entgegen der allgemeinen Tendenz Mischbarkeit zeigen, forderte eine theoretisch begründete Deutung der Phänomene heraus. Zu den Erklärung wurde ein Konzept entwickelt,

wonach spezifische Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Charge-Transfer-Wechselwirkungen oder Wasserstoff-Brücken zwischen den Polymeren zu einer negativen Mischungswärme führen können und damit zur Verträglichkeit. Dieses Konzept schien als Auswahlkriterium für weitere mischbare binäre Polymersysteme geeignet zu sein (Vgl. D. R. Paul et al. *Polymer Engineering & Science* 18, (16) 1225–1234 (1978); J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. C. 18 (1) 109–168 (1980).

Zum Nachweis der Mischbarkeit wurde häufig die Glasatemperatur  $T_g$  der Mischungen herangezogen. Diese sollte zwischen der Glasatemperatur der Komponenten liegen.

Als ein weiterer Test wird die Lower Critical Solution Temperature (LCST, s. oben) herangezogen. Die Existenz der LCST beruht auf der Abnahme der Verträglichkeit mit zunehmender Temperatur mit dem Ergebnis, daß sich beim Erwärmen die bis anhin klare Mischung in Phasen auftrennt und optisch trübe wird. Dieses Verhalten stellt einen eindeutigen Beweis dafür dar, daß die ursprüngliche Polymermischung aus einer einzigen im Gleichgewicht befindlichen Phase bestand.

Die DE-A 34 36 476 nutzt diese Phänomene zur Darstellung optisch ablesbarer Information.

Beansprucht wird ein Verfahren zur Aufzeichnung, Speicherung und Darstellung optisch ablesbarer Information auf einem Träger unter Verwendung von Kunststoffmaterial, das unter der Einwirkung der thermischen Energie oder einer unmittelbar in thermische Energie umwandelbaren Energieform in optisch differenzierbarer Weise modifiziert werden kann, wobei als Kunststoffmaterial eine Polymermischung  $P$  aus wenigstens zwei verschiedenen, miteinander verträglichen Polymeren  $P_1$  und  $P_2$  verwendet wird, die eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST) besitzt, wobei die Modifikation in optisch differenzierbarer Weise durch den Phasenübergang von einer verträglichen Polymermischung unterhalb LCST zu entmischten Polymeren  $P_1$  und  $P_2$  oberhalb der LCST oder die Umkehrung dieses Übergangs bewirkt wird.

#### Aufgabe

Nach wie vor besteht ein großes Interesse an optischen Speichermedien, die neben einer hohen Aufzeichnungsdichte auch die Möglichkeit zur reversiblen Speicherung besitzen.

Hier bieten sich in Anlehnung an die DE-A 34 36 476 polymere Mischungssysteme an.

#### Lösung

Es wurde nun gefunden, daß eine besonders günstige Form der optischen Datenspeicherung unter Anwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung erreicht werden kann. Diese enthält als Informationsträger einen Film bestehend aus einem polymeren Mischsystem  $P$ .

Durch Energieeinwirkung mittels Laserstrahl wird entweder durch eine lokal induzierte Erwärmung eine Entmischung und damit eine lokale Trübung in einem sonst klaren Film hervorgerufen oder aber eine thermisch induzierte Mischung lokal ein klarer Zustand in einem sonst trüben Film herbeigeführt.

Das Speichermedium, das den Kunststoffilm enthält, ist vorzugsweise Teil einer Vorrichtung.

Wie in der DE-A 34 36 476 beschrieben, handelt es sich bei dem als Informationsträger geeigneten Kunststoffmaterial, das unter Einwirkung thermischer Energie oder einer unmittelbar in thermische Energie umwandelbaren Energieform in optisch differenzierbarer Weise modifiziert werden kann um polymere Mischsysteme  $P$ , die eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST) besitzen. Die Modifikation erfolgt in optisch differenzierbarer Weise durch den Phasenübergang von einer verträglichen Polymermischung unterhalb LCST zu entmischten Polymeren  $P_1$  und  $P_2$  oberhalb LCST bzw. durch die Umkehrung dieses Übergangs.

Bei dem Verfahren findet vorzugsweise unter dem Einfluß der Temperaturerhöhung ein Übergang aus einem durch Polymerverträglichkeit (z. B. optisch erkennbar an der Transparenz) gekennzeichneten Einphasengebiet in das durch Entmischung gekennzeichnete Zweiphasengebiet (optisch erkennbar an der Trübung bis Undurchsichtigkeit) statt. Das Verfahren kann auch so abgewandelt werden, daß ein Übergang von einem optisch trüben Zustand zu einem optisch klaren Zustand erfolgt. Dies wird erreicht in analoger Weise wie oben für Mischungen mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur bzw. für Filme die bei Temperaturen oberhalb der LCST entmischt werden.

Bei Systemen zur reversiblen Informationsspeicherung soll im ersten Fall die Information (d. h. der Übergang aus dem klaren Ein-Phasengebiet bei  $T < LCST$  zum trüben Zwei-Phasengebiet bei  $T > LCST$ ) zunächst eingefroren werden, d. h. das trübe Zwei-Phasengebiet soll auch nach Abkühlung unter die LCST erhalten bleiben. Daneben soll aber die Möglichkeit bestehen, die eingegebene Information zu einem späteren Zeitpunkt wieder zu löschen. In der Regel ist ein solches System in einfacher Weise durch eine hohe Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Einschreiben der Information (Abkühlungsgeschwindigkeit z. B.  $> -10$  Grad C/sec = Einfrierender Information) einstellbar. Das Löschen der Information erfolgt durch Tempern (z. B. 10 Minuten) bei Temperaturen knapp unterhalb der LCST (z. B. LCST  $-10$  Grad C).

Im zweiten Fall muß bei Mischungen mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur durch die geeignete Temperaturvariation der Übergang vom trüben (mit Phasen-entmishtem Zustand) zum Klaren, einphasigen Zustand erzeugt werden.

In der Regel beruht die optisch differenzierbare Modifizierung des Kunststoffmaterials unter Energieeinwirkung darauf, daß sich die Brechungsindices der einzelnen Polymerkomponenten unterscheiden, zweckmäßigerweise um mindestens den Wert 0,01, vorzugsweise um 0,03. Die Bestimmung des Brechungsindex wird wie üblich vorgenommen (vgl. Houben-Weyl, 4. Auflage, Bd. III/2, Seiten 407–424, G. Thieme-Verlag 1955). Besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung sind polymere Mischsysteme  $P$  mit LCST, deren LCST unterhalb 250 Grad C, aber oberhalb etwa 140 Grad C liegt.

Für das Verfahren ist ferner vorteilhaft, wenn die Bedingung erfüllt ist, daß bei Temperaturerhöhung von

einem Wert 10 Grad C unter LCST auf einen Wert 10 Grad C oberhalb der LCST eine Reduzierung der Transmission um wenigstens 20% erfolgt.

Besonders bevorzugt soll die Transmission der Probe im Bereich von 10 Grad C unterhalb der LCST bis mindestens 50 Grad C unterhalb der LCST mehr als 80% betragen, insbesondere soll die Reduzierung der Transmission von über 80% auf weniger als 60% in einem Temperaturintervall von < 10 Grad C erfolgen.

Auszustreben ist weiter, daß oberhalb der LCST, d. h. in der entmischten Form, zwei Polymerphasen (aus *P*1 und *P*2 bzw. *P*3) nebeneinander vorliegen, von denen wenigstens eine Polymerphase eine Domänengröße im Bereich von 10 nm<sup>2</sup> bis 10<sup>6</sup> nm<sup>2</sup>, vorzugsweise 10<sup>2</sup> nm bis 10<sup>6</sup> nm<sup>2</sup> aufweist, wobei sich die Polymerphasen in ihren Brechungsindices um wenigstens 0,01 unterscheiden.

Von der materiellen Zusammensetzung her ist es vorteilhaft, wenn die Glasstemperatur *T*<sub>g</sub> der verträglichen Polymermischung *P* unterhalb von 150 Grad C liegt. (Zur Bestimmung der *T*<sub>g</sub> vgl. D. R. Paul & S. Newman, Polymer Blends, Vol. I. Chap. 5. Academic Press, New York, 1978).

Weiterhin muß darauf geachtet werden, daß die Glasstemperatur wenigstens 50 Grad C, bevorzugt wenigstens 100 Grad C unterhalb der LCST der Polymermischung liegt. In der Regel kann die Glasstemperatur des polymeren Mischsystems und die Glasstemperatur der Polymeren *P*1 und *P*2 durch Zusatz von niedermolekularen Substanzen *W* (Weichmacher, Lösungsmittel) erniedrigt werden. Auf diesem Wege läßt sich in einfacher Weise eine gute Beweglichkeit der Polymerketten und damit ein schneller, reversibler Phasenübergang an der LCST erzielen. Darüber hinaus kann die Polymerkette auch durch Copolymerisation mit einem weichmachenden Comonomeren weichgemacht werden (= innere Weichmachung. Der Einfluß spezifischer Monomerer auf die Härte eines Polymerisats ausgedrückt durch die Glasstemperatur *T*<sub>g</sub> oder die dynamische Einfrierstemperatur nach DIN 7724, läßt sich anhand von Vieweg-Esser, Kunststoff-Handbuch, Band IX, pg. 333–340, Carl Hanser-Verlag, 1975, und von Brandrup-Immergut, Polymer Handbook, 2nd. Ed. Wiley-Interscience, 1975 abschätzen). Diese Form der Erhöhung der Polymerbeweglichkeit bietet gegenüber dem Zusatz von niedermolekularen Substanzen als Weichmacher den Vorteil, daß der Weichmacher an das Polymere angebunden ist und somit nicht auswandern kann.

Besonders beim Einsatz der Polymermischung ohne zusätzliches Trägermaterial ist jedoch ein polymeres Mischsystem *P* mit möglichst geringem Weichmacheranteil von Interesse.

Es sei an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen, daß die Materialien zur Speicherung von Information zweckmäßigerweise aber nicht notwendigerweise unterhalb der LCST verarbeitet werden müssen. Z. B. durch Extrusion der Masse bei Temperaturen < LCST oder durch Ausziehen eines Films aus Lösungsmitteln oder durch Polymerisation der Monomeren zu Polymeren *P*2 in Gegenwart von Polymer *P*1.

Die Polymermischung von mindestens zwei Polymeren kann, wie in der DE-A 34 36 476 ausführlich dargestellt wird, noch eine oder mehrere niedermolekulare Substanzen *W* enthalten, die zweckmäßigerweise die Eigenschaften besitzen, für wenigstens eine der beiden Polymerkomponenten ein Solvens zu sein.

Im allgemeinen beträgt der Gehalt an den niedermolekularen organischen Substanzen *W* auch hier 0,1 bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise 5–300 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Polymeren *P*1 und *P*2.

#### Die polymeren Mischpolymersysteme *P*

Das polymere Mischsystem *P* besteht definitionsgemäß aus wenigstens zwei Polymerkomponenten *P*1 und *P*2. Für diese gelten unter allen wesentlichen Aspekten die in der DE-A 34 36 476 (vgl. dort: Die Polymermischung *P*) entwickelten Kriterien, so daß deren Lehre übernommen werden kann: Die Polymerkomponenten *P*1 und *P*2 sind strukturell verschieden und zwar dergestalt, daß energetische Wechselwirkung zwischen den Polymeren *P*1 und *P*2 begünstigt wird. Die Mischungsenthalpie der beiden Polymerkomponenten ist daher exotherm. Die für die Mischbarkeit primär verantwortlichen spezifischen Wechselwirkungen wurden bereits dargestellt (s. oben und die genannte DE-A). Es gilt auch hier, daß die Wechselwirkung der Polymeren nicht so stark sein soll, daß die Entmischung der verträglichen Polymermischung in die Komponenten erst bei relativ hohen Temperaturen z. B. bei 300 Grad C erfolgt, wie dies bei dem bekannten System PVDF/PMMA der Fall ist (vgl. D. R. Paul loc. cit).

Ferner soll die LCST nicht so hoch liegen, daß bei der LCST eine chemische Veränderung bei mehr als 1% der Monomerbausteine pro Stunde erfolgt.

Eine relativ niedrige LCST wird z. B. mit großen Anteilen schwach wechselwirkender Gruppen pro Polymermolekül oder mit einem geringeren Anteil stärker wechselwirkender Gruppen erreicht. In der Regel ist ein hoher Anteil schwach wechselwirkender Gruppen (z. B. schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkung) bevorzugt.

Vorzugsweise ist auch hier wenigstens eines der beiden Polymerisate *P*1 oder *P*2 im Temperaturbereich von 0–100 Grad C nicht in Wasser löslich, insbesondere sollen nicht beide in Wasser löslich sein. Vorteilhafterweise soll die Differenz zwischen der LCST und der Glasstemperatur *T*<sub>g</sub> der Polymermischung mindestens 20 Grad C betragen. Ferner ist es von Vorteil, wenn die Glasstemperatur des polymeren Mischsystems *P* um mindestens 50 Grad C, vorzugsweise wenigstens 100 Grad C unterhalb der LCST liegt.

Das polymere Mischsystem *P* ist aus mindestens zwei chemisch verschiedenen Polymeren *P*1 und *P*2 aufgebaut. Wenigstens eines der beiden Polymeren soll vorteilhafterweise einen Kohlenstoffgehalt von < 80% aufweisen.

Weiter ist bevorzugt, daß wenigstens eines der beiden Polymere zu mindestens 5 Gew.-% (bezogen auf das Polymerisat *P*1 bzw. *P*2) eine Gruppe mit einer vom Kohlenstoff ausgehenden Doppel- oder Dreifachbindung aufweist. Genannt seien z. B. die –C=C– bzw. die C=O, die –C≡N, die –C≡C–, die C=N–, C=S-Gruppe. Bevorzugt enthält wenigstens eines der Polymerisate *P*1 oder *P*2 kovalent gebundenes Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, vorteilhafterweise in Anteilen von 10 Gew.-% und/oder Chalkogen, insbesondere Sauerstoff und/oder Schwefel, vorteilhaft in Anteilen von > 10 Gew.-%.

Zweckmäßig beträgt das Verhältnis des Halogengehalts (in Gew.-%) des Polymeren  $P_1$  zum Halogengehalt des Polymeren  $P_2 > 1,5 : 1$ , vorzugsweise  $> 2 : 1$ . Das Verhältnis des Sauerstoffgehalts des Polymeren  $P_2$  soll vorteilhafterweise  $> 1,2 : 1$ , vorzugsweise  $> 1,5 : 1$  betragen.

Weiter soll vorteilhafterweise wenigstens eines der das polymere Mischungssystem  $P$  bildenden Polymeren ein Copolymerisat sein, bei dem das als hauptsächlicher Bestandteil vorhandene Monomere höchstens 95 Gew.-% ausmacht.

Es ist ferner von Vorteil, wenn das polymere Mischsystem unterhalb der LCST, im gesamten Bereich von Raumtemperatur (25 Grad C) bis zur LCST selbst eine einzige Glasatemperatur  $T_g$  aufweist und keine kristallinen Bereiche enthält.

Zweckmäßigerweise sollten die Polymerkomponenten des polymeren Mischungssystems  $P$  so aufgebaut sein, daß keine der Polymere  $P_1$  oder  $P_2$  (bzw. weitere anwesenden Polymere) bei der Temperatur der LCST eine chemische Veränderung erfährt, die 1%/Stunde übersteigt (bezogen auf die betroffenen Monomerbausteine).

Die Stabilität der Polymerkomponenten kann in an sich bekannter Weise durch Zusatz von UV-Schutzmitteln, Antioxidantien, Alterungs- bzw. Witterungsschutzmitteln u. ä. (vgl. Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 15, Verlag Chemie, pp. 255 folg.), erhöht werden. Ihr Anteil liegt im allgemeinen bei 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das polymere Mischsystem  $P$ . Genannt seien insbesondere sterisch gehinderte Phenole, Phosphite, Thioether, sterisch gehinderte Amine, Benzophenone, Benzotriazol, Oxalanilide.

Im allgemeinen soll das mittlere Molekulargewicht (Gewichtsmittel  $M_w$ ) mindestens eines der beiden Polymeren  $P_1$  oder  $P_2$  mindestens 2000 betragen, vorzugsweise mindestens 10 000, vorzugsweise sollten beide Polymeren  $P_1$  und  $P_2$  ein Molekulargewicht von wenigstens 2000 besitzen. (Die Bestimmung des Molekulargewichts wird in bekannter Weise durch Lichtstreuung vorgenommen, vgl. Houben-Weyl.) Vorteilhafterweise weist wenigstens eines der Polymeren ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 2000 bis 500 000, vorzugsweise 10 000 bis 500 000 auf, günstig ist es, wenn beide Polymere  $P_1$  und  $P_2$  mittlere Molekulargewichte im Bereich von 2000 bis 500 000, vorzugsweise 10 000 bis 500 000 aufweisen.

Besonders interessante Systeme liegen auch dann vor, wenn die beteiligten Polymerisate beispielsweise  $P_1$  mit  $P_2$  zum Teil kovalent verbunden sind. Solche kovalenten Verknüpfungen können beispielsweise durch den Charakter der Polymeren als Blockpolymere oder durch Pfropfung erreicht werden. Dabei sollen die im folgenden angegebenen Mischungsverhältnisse berücksichtigt werden. Häufig ist es schon ausreichend, wenn ein Polymeres z. B.  $P_2$  in Gegenwart des anderen Polymeren (z. B.  $P_1$ ) durch Polymerisation erzeugt wird.

Die Durchführung der Block- bzw. der Pfropfpolymerisation kann in Anlehnung an die Verfahren des Standes der Technik durchgeführt werden. Bezüglich Einzelheiten der Herstellung von Block- und Pfropfcopolymerisaten sei auf die einschlägige Literatur verwiesen, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, 14/1, S. 110 ff., Block Copolymers, D. C. Allport, W. h. Janes, Appl. Sci. Publishers, Ltd. London, 1973; Graft Copolymers; H. A. J. Battaerd, G. W. Tregear, Polymer Reviews, Vol. 16 (1967); Block und Graft Polymers, W. J. Burlant, A. S. Hoffmann, Reinhold Publishers Corp., New York, 1986.

Als Richtwerte für das Mischungsverhältnis im Polymersystem  $P$  können gelten: Ein Gewichtsverhältnis der Polymeren  $P_1$  zu  $P_2$  im Bereich 98 : 2 bis 2 : 98, vorzugsweise 90 : 10 bis 10 : 90, insbesondere 80 : 20 bis 20 : 80.

Das polymere Mischsystem kann farblos sein, es kann aber auch eingefärbt sein. Vorzugsweise wird das Absorptionsverhalten des Farbstoffs auf die Wellenlänge des Schreiblasers angepaßt. Die erforderliche Extinktion des polymeren Speichersystems  $P$  kann dabei über die Farbstoffkonzentration eingestellt werden. In der Regel kann die Zugabe des Farbstoffs auch dazu dienen, den Kontrast beim Übergang vom Ein-Phasengebiet ( $T < LCST$ ) ins Zwei-Phasengebiet ( $T > LCST$ ) — und umgekehrt — zu erhöhen.

Zum Einfärben wird vorzugsweise ein in dem System löslicher Farbstoff der an sich bekannten Typen angehört, verwendet.

Als Farbstoff der geeigneten Art können beispielsweise einschlägig beschriebene Ullmanns Encyklopädie, 4. Auflage, Band 15, loc. cit., S. 275 bis 280 (1978) sowie in anderem Zusammenhang angewendete (J. Constant et al. K. Phy.D: Appl. Phys. Vol. 11, S. 479 ff, 1978 bzw. F. Jones et al. Mol. Cryst. Liquid Crystal, Vol. 60, S. 99 ff, 1980) verwendet werden. Der Gehalt an Farbstoffen liegt in den üblichen Bereichen, beispielsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% bezogen auf die polymeren Mischsysteme  $P$ .

Das polymere Mischsystem  $P$  kann in verschiedenen Formen technisch angewendet werden.

Zunächst ist die Anwendung der polymeren Mischsysteme  $P$  unmittelbar und ohne eine von dem polymeren Mischsystem  $P$  unterscheidbare Trägergrundlage möglich. Für diese Art der Anwendung ist günstig, wenn die  $T_g$  des polymeren Mischsystems  $P$  oberhalb von 50 Grad C liegt. Gelangt das polymere Mischsystem  $P$  unmittelbar und ohne eine von  $P$  unterscheidbare Trägergrundlage im Bereich der Informationsspeicherung zur Anwendung, hat das polymere Mischsystem  $P$  in diesem Fall z. B. die geometrische Form einer Scheibe, eines Bandes oder eines Fadens.

Eine weitere Anwendungsform der polymeren Mischsysteme  $P$  besteht darin, daß eine Trägergrundlage verwendet wird. In der Mehrzahl der Fälle wird das polymere Mischsystem  $P$  mehr oder weniger haftend auf die Trägergrundlage aufgezogen sein. Auch eine doppelseitige Beschichtung einer Trägergrundlage ist möglich.

Ein dritter Fall liegt vor, wenn das polymere Mischsystem  $P$  sich zwischen einer Trägerschicht und einer Deckschicht befindet. Dabei können die Träger und die Deckschicht identisch sein. In der Regel wird die Trägergrundlage aus einem transparenten Material bestehen, ebenso die Deckschicht. In der Regel werden Trägergrundlage und Deckschicht aus dem gleichen Material sein und dieselben Abmessungen besitzen. Aus praktischen Erwägungen sollte das als Trägergrundlage verwendete Material eine Glasatemperatur  $T_g$  von  $> 50$  Grad C aufweisen. Werden Trägermaterialien mit einer Glasatemperatur  $T_g < 50$  Grad C verwendet, so sollten diese vernetzt sein.

Die Temperaturbeständigkeit soll derart sein, daß sie nicht mit der thermischen Behandlung des polymeren

Mischsystems  $P$  interferiert, d. h. sie wird in der Regel um mindestens 30 Grad C höher sein als die LCST des Systems. Als Trägergrundlage bietet sich transparentes anorganisches Material, z. B. Mineralglas, an, wie Silikatglas oder die infrarotdurchlässigen Gläser auf Basis der Sulfide, Selenide oder Telluride von Arsen oder Antimon (Chalogenidgläser), die zwar im sichtbaren Spektralbereich stark absorbieren, im infraroten jedoch bis 10  $\mu\text{m}$  durchlässig sind. Alternativ kann die Trägergrundlage auch aus einem lichtreflektierenden Material, z. B. einem Metall bzw. einer metallisierten Oberfläche (Spiegel) bestehen.

Die geometrische Form des polymeren Mischsystems  $P$  unterliegt im allgemeinen keinen materialspezifischen Limitierungen. Bei der Verwendung einer Trägergrundlage bzw. bei Einbettung wird die geometrische Form die die Polymermischungen annehmen, in der Regel durch die Form der Trägergrundlage und gegebenenfalls der Deckschicht bestimmt.

Das polymere Mischungssystem  $P$  wird, für sich oder auf einer Trägergrundlage oder in Einbettung beispielsweise in Form einer Platte, Scheibe, Folie oder als ein — gegebenenfalls flexibles — Band vorliegen. Die Trägergrundlage bzw. Deckschicht kann in zweckmäßiger Weise eingefärbt sein, sie kann dadurch z. B. die Funktion eines Filters für eingestrahktes Licht übernehmen.

Die polymeren Mischungen  $P$  können auch in einem (transparenten) Werkstoff eingelagert sein, dessen Brechungsindex mit dem Brechungsindex der polymeren Mischungssysteme  $P$  unterhalb des LCST übereinstimmt. Vorteilhafterweise weist der zur Einlagerung verwendete Werkstoff eine Glastemperatur von  $> 50$  Grad C auf. Die zur Einlagerung geeigneten Werkstoffe können beispielsweise aus den Gruppen der oben genannten, als Trägergrundlage geeigneten Polymeren ausgewählt sein. In bestimmten Anwendungsgebieten ist es vorteilhaft, das ganze System (polymere Mischsystem  $P$  plus gegebenenfalls Trägergrundlage, Deckschicht usw.) auf eine Arbeitstemperatur knapp z. B. ca. 2 bis 20 Grad C unterhalb des Trübungspunkts zu erwärmen, um somit eine möglichst geringe Trägheit des Speichersystems zu gewährleisten. Es ist folglich auch ratsam, die Wärmekapazität des ganzen Systems möglichst gering zu halten, als möglichst dünne Informationsträger, (Filme) wie Platten, Folien, Bänder usw. einzusetzen, um damit eine schnelle Speicherung zu ermöglichen. Die (minimale) Dicke der polymeren Mischsysteme  $P$  als solche und in ihren verschiedenen Konfigurationen wird einerseits durch die zu fordernde Kohärenz der Sicht, andererseits durch den optisch/meßtechnisch zu fordernden ausreichenden Unterschied in der Transmission oberhalb und unterhalb der LCST determiniert.

In vielen Fällen wird es genügen, die polymeren Mischsysteme  $P$  in einer Schichtdicke von  $< 1$  mm vorzugsweise  $< 0,1$  mm, speziell  $< 0,01$  mm anzuwenden, wobei das polymere Mischsystem  $P$  sich auf einer Trägergrundlage befindet oder eingelagert sein oder ohne Trägergrundlage angewendet werden kann. Besonders interessant ist der Fall einer Einlagerung der polymeren Mischsysteme  $P$  in einen Werkstoff, dessen Brechungsindex mit dem Brechungsindex der Polymermischung unterhalb der LCST übereinstimmt und der somit eine Matrix  $M$  bildet. Während im allgemeinen die Änderung der Transmission der polymeren Mischsysteme  $P$  unterhalb und oberhalb der LCST zur optischen Speicherung von Information verwendet wird, ist es besonders im Falle der Einbettung der polymeren Mischsysteme  $P$  zwischen einer Träger- und einer Deckschicht auch möglich, die Änderung der Intensität des Lichtes in einem Winkel (z. B. 90 Grad C) zum eingestrahkten Licht bei  $T < \text{LCST}$  und  $T >$  zur Speicherung von Information auszunutzen.

Von besonderem Interesse ist schließlich die Konfiguration, daß die polymeren Mischsysteme  $P$  in einer Schichtdicke von 0,1 mm, speziell  $< 0,01$  mm, auf einer Trägergrundlage oder eingebettet zwischen Trägergrundlage und Deckschicht vorliegen.

Die Dicke der Trägergrundlage wird in gewissen Grenzen durch die Wahl des Materials mitbestimmt. Sie liegt im allgemeinen bei  $1\mu\text{m}$  bis 10 mm, vorzugsweise  $5\mu\text{m}$  bis 0,5 mm. Anzustreben ist, wenn nicht aus dem polymeren Mischsystem bestehende Schichten zur Anwendung kommen, also bei Einbettung in eine Matrix oder bei Einlagerung zwischen eine Trägergrundlage und einer Deckschicht, daß wenigstens eines dieser unterstützenden bzw. deckenden Schichten eine Dicke von 0,5 mm nicht überschreitet.

Die polymeren Mischsysteme  $P$  in ihren verschiedenen Konfigurationen können z. B. als Informationsspeicher verwendet werden. Dabei gilt vorteilhaft, daß die bei Wärmezufuhr erzeugte Trübung durch Entmischung in den dafür vorgesehenen Bezirken soweit konstant bleibt, daß innerhalb von einer Woche keine Änderung der Transmission um mehr als 5% (bezogen auf die Transmission) nach Einfrieren der zuvor über LCST erwärmten Probe eintritt.

Es ist z. B. möglich, wie bereits ausgeführt, die aufgegebene Information dadurch zu fixieren, daß man den Informationsspeicher mit einer Temperaturabnahme von mehr als 10 Grad C pro Sekunde einfriert. Umgekehrt läßt sich die als Trübung vorhandene Information z. B. dadurch wieder löschen, daß man erwärmt, beispielsweise über eine Stunde bei 5 Grad C unterhalb der LCST.

Eine interessante Möglichkeit der Durchführung des Verfahrens besteht z. B. darin, die Information digital einzulesen. Wie bereits aufgezeigt, kann die Information sowohl als statische oder als variable Größe produziert werden.

Ein wichtiger Anwendungsbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens erstreckt sich auf die Datenerfassung. Die zum Ausdrücken der Information zur Verfügung stehenden Informationseinheiten bestehen aus geometrisch begrenzten, durch ihre Lichtdurchlässigkeit unterschiedenen Elemente, so daß die Möglichkeit besteht, binäre Ziffern darzustellen (z. B. ein bit = "lichtdurchlässig", das andere bit = "nicht durchlässig"). Das Abtasten der Informationsträger kann durch auf Helligkeitsunterschiede ansprechende Vorrichtungen, beispielsweise mittels einer Photozelle vorgenommen werden. (Vgl. "Lesen der Information")

Besonders bietet sich die Anwendung von Lasern an, die bekanntlich sehr intensive, kohärente, monochromatische und leicht streng parallel zu bündelnde Strahlung abgeben. Insbesondere eignet sich die Anwendung von Lasern, wie sie auch in der Werkstoffbearbeitung und in der Medizin Anwendung finden, insbesondere Rubin-, Argon-Laser, YAG : Nd- und Glas : Nd-Laser, (YAG = Yttrium-Aluminium-Garnet) (cf. Ross "Laser Applications, New York Academic Press, Ready, "Industrial Applications of Lasers", London, Academic Press, 1978),



günstig ist auch die Anwendung von Halbleiter-Dioden-Lasern.

#### Die Vorrichtung

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur reversiblen optischen Informationsspeicherung enthält das Speichermedium einen Film der aus dem polymeren Mischsystem  $P$  gebildet wurde und ist so eingerichtet, daß mittels einer Wärmequelle das Speichermedium zur Einspeicherung lokal aufgeheizt und über eine lokale Variation des Mischungszustands die Information eingespeichert wird. Vorteilhafterweise macht man bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung so weit wie möglich von der Lehre der DE-A 34 36 476 Gebrauch. Nach den vorliegenden Erkenntnissen geschieht das lokale Erwärmen vorteilhaft mittels Lasern, insbesondere Lasern der oben beschriebenen Typen. Dies bringt mit sich, daß man das für den Informationsspeicherprozeß vorgesehene Polymersystem  $P$  zweckmäßig in seinem Absorptionsverhalten auf die Wellenlänge des die Information einschreibenden Lasers (des Schreiblasers) ausrichtet. Dies kann z. B. geschehen a) durch Zumischen eines geeigneten Farbstoffs (s. oben) oder b) durch Einpolymerisieren von Einheiten, die diese Wirkung besitzen (in der Regel monomeren Farbstoffe) in die Polymerenkette.

Vorzugsweise kann ein Polymersystem  $P$  eingesetzt werden, das Gruppen besitzt, die im geforderten Wellenlängenbereich selbst absorbieren. Die erforderliche Extinktion des Speichermediums läßt sich über die Farbstoffkonzentration einstellen.

Geeignete Farbstoffe sind an sich bekannt. Man kann sich dabei gewisser Kriterien bedienen, die — in anderem technologischen Zusammenhang — Farbstoffe zum Einmischen in flüssigkristalline Polymerphasen qualifizieren (vgl. z. B. J. Constant et al. K. Phys. D.: Appl. Phy. Vol. 11, S. 479 ff (1978); F. Jones et al. Mol. Cryst. Liq. Cristal Vol. 60, S. 99 ff. 1980 sowie EP-A 34 904, EP-A 55 838, EP-A 65 869).

Die Farbstoffe sollen unter der Wirkung eines elektr. Feldes nicht ionisieren, sollen einen möglichst hohen molekularen Extinktionskoeffizienten und gleichzeitig eine gute Löslichkeit in dem verwendeten Polymersystem  $P$  haben und sie müssen chemisch/photochemisch stabil sein. Farbstoffe mit entsprechenden Eigenschaften finden sich z. B. in der Klasse der Anthrachinone (vgl. EP-A 56 492, EP-A 44 893, EP-A 59 036, EP-A 54 217). Geeignete Azofarbstoffe werden z. B. in der DE-A 34 06 209 beschrieben. Der Anteil der Farbstoffe an dem Speichermedium liegt vorteilhaft im Bereich 1 bis 50 Gew.-%. Das polymere Mischsystem  $P$  kann im Prinzip in Form einer dünnen Schicht d. h. als Film oder als Laminat, als Beschichtung einer festen oder biegsamen Matrixschicht angewendet werden: Die Dicke der das Polymersystem  $P$  enthaltenden bzw. daraus bestehenden dünnen Schicht insbesondere eines Films liegt vorteilhaft im Bereich  $10^{-3}$  bis  $10^{-6}$  m. In der hier vorzugsweise angewandten Ausbildung (vgl. Fig. 1) umfaßt die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Registrierzelle (1) bestehend aus zwei planparallel angewendeten transparenten Platten (2) vorzugsweise Glasplatten in geeignetem Abstand, im allgemeinen unterhalb 1 mm, vorzugsweise bei ca. 10  $\mu$ m. Die Grundfläche beträgt einige qcm bis qdm. Die Glastemperatur  $T_g$  des das polymere Mischsystem  $P$  enthaltenden bzw. aus diesem bestehenden Systems liegt vorzugsweise über der Raumtemperatur  $T_a$  (als Raumtemperatur sei ein Richtwert von 20 Grad C. angenommen). Das Auslesen der Information kann durch Belichten des Polymerfilms mit monochromatischem, kohärentem Licht erfolgen.

Die wie oben angegeben hergestellte Registrierzelle (1) bildet das eigentliche Speichermedium zum Einspeichern optischer Information. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip der lokalen, selektiven Variation des Mischungszustands einer Polymermischung  $P$  in einem diese enthaltendem Speichermedium.

#### Prozeß der Informationsspeicherung

Unter vollständiger Entmischung in die Komponenten  $P_1$  und  $P_2$ , bzw. unter Mischung der Komponenten  $P_1$  und  $P_2$ . Wie bereits in der EP-A 34 36 476 vorgeschlagen, besteht die einfachste Art des Einschreibens von Information im Prinzip in der lokalisierten Einwirkung eines Laserstrahls. Der Vorgang kann wie folgt genauer beschrieben werden. Man erzeugt mittels eines fokussierten Laserstrahls der die homogen gemischte, optisch klare Polymerschicht lokal in die vollständig entmischte, trübe Phase überführt, sogenannte Streuzentren. Der lokal entstandene, trübe Bereich wird unterhalb der Glastemperatur eingefroren oder verbleibt im viskoelastischen Temperaturbereich oberhalb von  $T_g$ . Vorteilhaft geht man dabei wie folgt vor:

Erfindungsgemäß wird der aus dem polymeren Mischsystem  $P$  gebildete Film durch lokales Erhitzen an den Interferenzmaxima eines interferometrisch erzeugten Gitters von Raumtemperatur ausgehend bis in oberhalb der LCST aufgeheizt, wobei die Entmischung bzw. Mischung nahezu vollständig erfolgt. Verwendet wird ein Laserstrahl, beispielsweise Licht mit der Wellenlänge 514,5 nm eines Argon-Lasers. Auch kommt ein fokussierter Laserstrahl zur Anwendung, wobei Laserstrahl und Speichermedium in definierter Weise relativ zueinander bewegt werden.

Abschalten des Laserlichts und nachfolgendes Abkühlen führen zu den stabilen trüben weil phasenentmischten bzw. klaren, weil homogenen Bereichen. Die dadurch erzeugten Streuzentren können als optische Information ausgelesen werden. Der Ausleseprozeß findet auf analoge Weise statt mit einem anderen Laserstrahl geeigneter Wellenlänge und Intensität, so daß die eingespeicherte Information nicht gestört wird. Das Absorptionsverhalten des Speichermediums wird vorteilhaft so gewählt, daß die Information mit einem Laserstrahl geeigneter Wellenlänge und Intensität eingelesen und mit einem anderen Laserstrahl anderer Wellenlänge ohne Störung der Information ausgelesen werden kann. Der Versuchsaufbau zur Beurteilung der Speichereigenschaften der beschriebenen Registrierzelle basiert auf einem Mach-Zehnder-Interferometer (vgl. Encyclopädie Naturwissenschaft und Technik B. 2, Verlag Moderne Industrie, 1980). Hiermit lassen sich zur Überlagerung zweier linear polarisierter ebener Teilwellen sinusförmige Intensitätsgitter mit Strichabständen zwischen 100  $\mu$ m und 1,0  $\mu$ m erzeugen. In Verbindung mit einer Konvexlinse wird durch Überlagerung einer ebenen Welle mit einer

Kugelwelle die Intensitätsverteilung analog einer Fresnel'schen Zonenplatte realisiert.

#### Löschen der eingespeicherten Information

Grundsätzlich kann die eingespeicherte Information durch Temperaturerhöhung (über  $T_M$ ) in den Bereich  $T_g < T < T_{LCST}$  und Abkühlen wieder gelöscht werden bzw. in den Bereich  $T > T_{LCST}$  bzw.  $T_g < T < T_{LCST}$ . Das Löschen von eingespeicherter Information kann lokal durch Temperaturerhöhung und nachfolgende Abkühlung unter Wiederherstellung des ursprünglichen Mischungszustands im lokalen Bereich wiederhergestellt werden. Alternativ kann auch die gesamte eingegebene Information gelöscht und der Urzustand wiederhergestellt werden, indem man die Temperatur des Speichermediums geeignet erhöht und anschließend abkühlt.

#### Partielle Entmischung/Mischung -- Brechungsindexmodulationsverfahren

Durch geeignete Auswahl der Farbstoffkonzentration wird dafür gesorgt, daß die Entmischung/Mischung nur partiell verläuft, so daß der Entmischungsgrad von der lokalen Temperaturerhöhung und damit von der Laserintensität bestimmt wird. Die Folge ist eine lokale Entmischungsstruktur, deren Brechungsindex die Variation der Laserintensität wiedergibt. Dieses Verfahren kann in folgenden Formen in der Speicherung von Informationen Verwendung finden.

#### Reversible analoge Datenspeicherung

Die Datenspeicherung erfolgt hier mittels holographischer Methoden in dem erfindungsgemäßen Speichermedium. In der Regel betrifft die zu speichernde Information abbildungsfähige materielle Strukturen, z. B. Gegenstände oder zweidimensional organisierte Gegenstände wie Druckseiten oder graphische Gebilde. Hierzu wird die zu speichernde Struktur mittels einer kohärenten, monochromatischen Lichtquelle beleuchtet. Das Interferenzmuster, das durch Richtung, Amplitude und Phasenlage des von der zu speichernden Struktur gestreuten Lichts relativ zu einer von derselben Lichtquelle stammenden Referenzlichtwelle bestimmt wird, wird in dem Film aus dem polymeren Mischsystem holographisch registriert und gespeichert (vgl. Das Speichermedium). Die Stärke des Polymerfilms liegt vorteilhaft auch hier zwischen 1 und 20  $\mu\text{m}$ . Die planparallelen, transparenten Platten können aus durchsichtigen Kunststoffen wie PMMA oder vorzugsweise aus anorganischen Gläsern hergestellt sein.

Vorteilhafterweise befinden sich im Speichermedium Farbstoffe. Die Farbstoffmoleküle können dabei Bestandteile des polymeren Mischsystems  $P$  sein oder können dem Speichermedium beigemischt und darin verteilt sein. Die Glasatemperatur  $T_g$  des polymeren Mischsystems  $P$  liegt über der Raumtemperatur  $T_g$ . Das Auslesen der Information kann durch Beleuchten des Polymerfilms mit monochromatischem kohärentem Licht erfolgen.

Zur Einspeicherung der Information sind verschiedene Ausgangszustände des Polymerfilms in der erfindungsgemäßen Vorrichtung möglich:

- 1) Bei Polymeren mit einer LCST der homogen optische klare Film
- 2) Bei Polymeren mit einer LCST der optisch trübe, inhomogene Film
- 3) Bei Polymeren mit einer UCST der optisch trübe, inhomogene Film

Die Speicherung erfolgt in der oben beschriebenen Weise, wobei als monochromatische Lichtquelle ein Laser verwendet wird, dessen Wellenlänge im Absorptionsbereich des Speichermediums liegt. Ausgelesen wird mittels eines Lasers, dessen Wellenlänge in viel geringerem Maße vom Speichermedium absorbiert wird. Das Einspeichern und Auslesen kann dabei bei Raumtemperatur am festen Film erfolgen. Die Löschung der Information erfolgt durch Aufheizen der Probe in dem Bereich oberhalb der Glasatemperatur  $T_g$  und unterhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur bzw. oberhalb dieser bzw. unterhalb der oberen kritischen Entmischungstemperatur.

#### Reversible digitale Datenspeicherung

Eine andere Ausgestaltung der Erfindung betrifft die digitale Datenspeicherung auf optischem Wege, wobei auch hier das Auslesen auf optischem Wege, das Löschen und Wiedereinschreiben von Information vorgesehen ist. Dabei wird in dem optisch klaren, Polymerfilm  $P$  des Speichermediums mittels eines monochromatischen Laserstrahls über induzierte Entmischungsprozesse eine digitale Phasenstruktur erzeugt. Laserstrahl und Speichermedium werden in definierter Weise relativ zueinander bewegt und die Intensität des Laserstrahls moduliert. Das Auslesen der gespeicherten Information erfolgt durch definierte relative Bewegung des Speichermediums und eines Laserstrahls konstanter Intensität und geeigneter Wellenlänge, der die eingespeicherte Information unbeeinflusst läßt.

Die technische Vorbereitung des Speichermediums geschieht analog der reversiblen analogen Datenspeicherung. Die Speicherung erfolgt in der oben beschriebenen Weise, wobei als monochromatische Lichtquelle ein Laser verwendet wird, dessen Wellenlänge im Absorptionsbereich des Speichermediums liegt. Ausgelesen wird mittels eines Lasers, dessen Wellenlänge in viel geringerem Maße von dem verwendeten Speichermedium absorbiert wird. Das Einspeichern und Auslesen kann dabei bei Raumtemperatur am festen Film erfolgen. Die Löschung der Information erfolgt durch Aufheizen der Probe in den Bereich oberhalb der Glasatemperatur  $T_g$  und unterhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur bzw. oberhalb der LCST bzw. unterhalb der LCST.

## Reversible synthetische Holographie

Hierbei wird in der oben (für die reversible digitale Datenspeicherung) beschriebenen Weise auf digitalem Wege, durch definierte Relativbewegung von Schreibstrahl und Speichermedium, eine Phasenstruktur in einem Kunststofffilm erzeugt. Die Reproduktion erfolgt nun nicht wie im Fall der digitalen Speicher durch definierte Relativbewegung von Lesestrahl und Speichermedium, sondern durch vollständiges Ausleuchten des synthetischen Hologramms mit einer Referenzwelle. Die notwendige Information zur Ermittlung der erforderlichen Intensitätsmodulation ist vorher rechnerisch zu ermitteln. Das beschriebene Verfahren ermöglicht die Herstellung von Phasenstrukturen mit definierten optischen Eigenschaften, wie z. B. Linsen u. a. Da dies rechnerisch in digitaler Form geschieht, können komplizierte Verarbeitungsprozesse (Glasschliff, Politur) erheblich vereinfacht werden. Sehr wesentlich ist auch das geringe Gewicht der auf diese Weise hergestellten optischen Komponenten (Brillengläser, Linsen).

## Vorteilhafte Wirkung

Das erfindungsgemäße Verfahren und Vorrichtung zur reversiblen optischen Datenspeicherung eignet sich vorzüglich zur Anwendung auf dem Gebiet der reversiblen digitalen Informationsspeicherung (EDRAW). Eine weitere außerordentlich interessante Anwendungsmöglichkeit eröffnet sich auf dem Feld der analogen Informationsverarbeitung (Holographie). Deren Einsatzgebiet ist vorzüglich in der industriellen Prozeßsteuerung zu erblicken. Mit der optischen Analogtechnik lassen sich wichtige Phasen der Produktkontrolle wie Erkennen, Sortieren und Prüfen auf der Grundlage der kohärent optischen Korrelation sehr schnell und effektiv bewerkstelligen.

Herstellung der Mischsysteme und der Polymeren *P1* und *P2*

Auszugehen ist zunächst von den von der Technik zur Verfügung gestellten Polymermischungen, die LCST zeigen (vgl. Aufgabe und Lösung). Vorzugsweise soll wenigstens eines der Polymeren *P1* und *P2* durch radikalische Polymerisation zugänglich sein. Als zusätzliches Auswahlkriterium kann gelten, daß die LCST der polymeren Mischsysteme *P* unterhalb 250 Grad C, vorzugsweise unterhalb 140 Grad C, speziell unterhalb 100 Grad C liegen soll.

Unter das erstgenannte Merkmal fallen die bekannten polymeren Mischsysteme *P* gebildet aus Polymethylacrylat/Polyvinylidenfluorid (LCST = 300 Grad C) Polycarbonat/Polycaprolacton (LCST = 260 Grad C), die dann als weniger geeignet erscheinen. Technisch interessant ist das System Polystyrol/Polyvinylether mit einem Trübungspunkt von ca. 120 Grad C. [M. Bank et al., *Macromolecules* 4, 43 (1971), J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 10 1097 (1972), T. Nishi et al. *Polymer* 16, 285 (1975), T. K. Kwei et al., *Macromolecules* 7, 667 (1974)], das im folgenden mit *P1-I/P2-I* bezeichnet wird.

Weiter sind von besonderem Interesse die bekannten polymeren Mischsysteme *P* aus carbonylgruppenhaltigen Polymeren *P1* und Halogen-haltigen Polymeren *P2*, insbesondere Polymermischungen aus Estergruppen enthaltenden Polymeren *P1* und chlorhaltigen Polymeren *P2*, so z. B. die Polymermischung aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (im folgenden *P1-II* genannt) und chloriertem Polyethylen (im folgenden *P2-II* genannt) sowie das Polymersystem *P* bestehend aus Butylacrylat/chloriertem Polyethylen, im folgenden *P1-III/P2-II* genannt, ferner das System PMMA/chloriertes Polyethylen im folgenden *P1-IV/P2-II* genannt. Darüber hinaus sind die Systeme Poly-n-Hexylmethacrylat/PVC, Poly-n-Butylacrylat/PVC, Poly-n-Propylacrylat/PVC zu nennen.

Das System Estergruppen-enthaltende Polymere als *P1* und Chlor-enthaltende Polymere als *P2* kann dabei erheblich variiert werden. Voraussetzung ist, daß der Chloranteil im Polymeren *P2* genügend hoch ist (in der Regel im Bereich von 25–75 Gew.-%) und daß eine ausreichende Anzahl von Carbonylgruppen als Wechselwirkungspartner im Polymeren *P1* zur Verfügung steht. (Gewichtsanteil der Carbonylgruppen (C=O) in der Regel im Bereich von 10–35%). Als Beispiel für die weite Variationsmöglichkeit des Systems: Estergruppe im Polymeren *P1*/chlorhaltiges Polymeres *P2* seien die folgenden, bisher nicht bekannten Systeme auf Basis Poly(meth)acrylat/Chlorkautschuk genannt:

Copolymerisate aus Isobutylmethacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat (im folgenden *P1-V* genannt) und Chlorkautschuk (im folgenden *P2-III* genannt) sowie Copolymere aus Methylmethacrylat und Ethylacrylat (im folgenden *P1-VI* genannt) und Chlorkautschuk (*P2-III*).

Die genaue Lage des Trübungspunktes (LCST) läßt sich erfahrungsgemäß im allgemeinen durch die Variation eines oder mehrerer der folgenden Parameter in gewissen Grenzen beeinflussen:

a) durch Veränderung der Anteile der wechselwirkenden Gruppen in den Polymeren *P1* und *P2*. Dies kann durch Copolymerisation mit anderen Monomeren oder aber durch Variation der Monomerbausteine innerhalb einer homologen Reihe geschehen. So wird z. B. in der Reihe Polymethylmethacrylat, Polyethylmethacrylat, Polybutylmethacrylat der Anteil der Estergruppen im Polymeren geringer. Dabei gilt im allgemeinen, daß die LCST sinkt, wenn der Anteil der wechselwirkenden Gruppen geringer wird oder umgekehrt; Polymere mit einer höheren Konzentration an funktionellen Gruppen (z. B. Chloranteil im Polymeren *P2* und Estergruppen in *P1*) zeigen die höhere LCST (vgl. D. J. Walsh et al., *Macromolecules* 16, 388–391 [1983]).

b) Durch Veränderung der Anteile von *P1* bzw. *P2* (vgl. Abb. 1) und gegebenenfalls einen weiteren Polymeren *P3* an der Polymermischung *P*.

c) Durch Zusatz einer oder mehrerer niedermolekularen Substanzen *W* als Weichmacher und/oder Lö-

sungsmittel.

In der Regel wird durch den Zusatz von niedermolekularen Substanzen *W* — vor allem, wenn nur geringe Mengen, z. B. 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung *P*, eingesetzt werden — die LCST gesenkt. Vor allem wird durch den Zusatz von Weichmachern die Beweglichkeit des Systems *P* erhöht (vgl. R. E. Bernstein et al., *Macromolecules* 10, 681 — 686 [1977]).

d) Durch Veränderung des Molekulargewichts der Polymeren *P*1 und *P*2.

Im allgemeinen wird die LCST mit zunehmendem Molekulargewicht niedriger (J. H. Halary et al., *Polymer*, 25, 956 — 962 [1984]). Das Molekulargewicht sollte jedoch nicht zu hoch gewählt werden, z. B. Vorzugsweise  $< 10^6$  oder besonders bevorzugt  $< 500\,000$ , da bei höheren Molekulargewichten kinetische Effekte eine übergeordnete Rolle spielen (vgl. D. J. Walsh, Zhikuan Chai, *Makromol. Chem.* 184, 1459 — 1468 (1983)).

Unter Berücksichtigung der Parameter a) — d) läßt sich in der Regel ein gegebenes Polymersystem *P* einerseits zu einem irreversiblen Datenspeicher hin optimieren andererseits zu einem schnell schaltbaren Anzeigesystem ausbauen. Dies wird im folgenden an dem System: Estergruppen enthaltende Polymere als *P*1/chlorhaltige Polymere als *P*2 sowie an den Systemen Polystyrol/Polyvinyläther und Polymethylmethacrylat/Styrol-Acrylnitril-Copolymere aufgezeigt.

Polymethylmethacrylat (als Polymeres *P*1) und Styrol-Acrylnitril-Copolymere (mit 28 Gew.-% Acrylnitril als Polymeres *P*2) stellen eine Polymermischung *P* mit LCST dar. Die LCST eines solchen Systems (PMMA  $M_w$ : ca. 100 000/SAN:  $M_w$  ca. 200 000) liegt bei ca. 170 Grad C. Durch Variation der Gewichtsanteile *P*1 oder *P*2 an der Polymermischung *P* kann die LCST im Bereich von ca. 150 Grad C bis ca. 220 Grad C variiert werden (vgl. R. E. Bernstein et al., *Macromolecules* 10, 681 — 686 (1977)).

Das polymere Mischsystem *P* (bestehend aus 75 Gew.-% *P*1 und 25 Gew.-% *P*2) zeigt eine LCST von ca. 155 Grad C. Die Glasatemperatur  $T_g$  dieses Polymersystems liegt bei ca. 100 Grad C. Die Polymermischung ist im Bereich von Raumtemperatur bis zur LCST klar. Beim Überschreiten der LCST wird die Mischung trüb. Die Trübung bleibt auch beim Abkühlen auf Temperaturen unter LCST erhalten. Diese Polymermischung *P* ist demnach zur irreversiblen Speicherung von Daten geeignet.

Will man dieses System zu einem reversiblen Speicher umgestalten, so muß man die Beweglichkeit des Polymersystems im Bereich der LCST erhöhen. Man muß also den Abstand LCST — Glasatemperatur ( $T_g$ ) vergrößern. Dies gelingt in einfacher Weise durch Zusatz von Weichmachern. So bewirkt z. B. die Zugabe von 30 Gew.-% Dimethylphthalat ein Absenken der Glasatemperatur auf ca. 30 Grad C. Diese LCST wird durch die Zugabe des Weichmachers auf ca. 145 Grad C gesenkt. Die Glasatemperatur dieses Systems *P* liegt also 115 Grad C unterhalb der LCST. Dieses System ist als reversibler Informationsspeicher geeignet. Die Information kann durch kurzzeitiges Erwärmen auf Temperaturen  $> LCST$  eingeschrieben und durch Abschrecken auf Raumtemperatur fixiert werden. Das Löschen der Information kann durch Tempern bei LCST — 10 Grad C erfolgen.

Als weiteres Beispiel sei das System Polystyrol/Polyvinylmethylether (*P*1-*I*/*P*2-*I*) diskutiert. In diesem System kann die LCST bei konstant gehaltenem *P*2-*I* ( $M_w$ : Polyvinylmethylether: 51 500) durch Variation des Molekulargewichts des Polymeren *P*1-*I* ( $M_w$ : Polystyrol: 10 000 bis 200 000) beträchtlich variiert werden. Während die Polymermischung *P* bei einem 1 : 1 Gewichtsverhältnis von Polystyrol und Polyvinylmethylether im Falle des hochmolekularen Polystyrols ( $M_w = 200\,000$ ) eine LCST von ca. 110 Grad C aufweist, findet man bei der entsprechenden Mischung mit einem Polystyrol, das ein  $M_w$  von nur 10 000 aufweist, eine LCST von ca. 220 Grad C. Daneben kann die LCST auch durch Variation des Mischungsverhältnisses *P*1-*I*/*P*2-*I* verändert werden (vgl. auch T. Nishi and T. K. Kwei, *Polymer*, 16, 285 — 290).

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Einsatzbreite dieses Systems durch den Zusatz von niedermolekularen Substanzen zu erweitern. So erhält man bei Zusatz von 100% Toluol zu einer Mischung Polystyrol/Polyvinylmethylether 1/1 eine Polymermischung *P*, die eine LCST von ca. 60 Grad C aufweist. Durch den hohen Anteil an niedermolekularer Substanz zeigt das System eine große Beweglichkeit. Die Änderung der Transmission beim Übergang von  $T < LCST$  (klar) zu  $T > LCST$  (trüb) erfolgt schnell (Abnahme der Transmission um mehr als 20% innerhalb von weniger als einer Sekunde), ebenso die Umkehrung dieses Vorgangs, d. h. der Übergang von  $T > LCST$  (trüb) zu  $T < LCST$  (klar). Hier liegt der Typ eines schnell reversiblen Systems vor, das sich für die Darstellung optisch ablesbarer Information auf z. B. großflächigen Anzeigetafeln eignet. Eine andere Möglichkeit der Variation des Systems Polystyrol/Polyvinylmethylether ist in der chemischen Struktur der Polymeren gegeben. So kann z. B. das Polystyrol in einfacher Weise durch Copolymerisation mit anderen Comonomeren verändert werden. Dabei zeigt sich, daß durch Copolymerisation des Styrols mit p-Methylstyrol eine Polymermischung *P* (Copolymeres aus 80 Teilen Styrol und 20 Teilen p-Methylstyrol/Polyvinylmethylether) mit verringerter LCST herstellbar ist. Durch Copolymerisation des Styrols mit Acrylsäureestern sind demgegenüber Polymermischungen mit erhöhter LCST zugänglich. (So z. B. das System Copolymeres aus 80 Teilen Styrol und 20 Teilen Acrylsäuremethylester/Polyvinylmethylether).

Für den erfindungsgemäßen Einsatz besonders geeignet sind Polymermischungen aus Estergruppen enthaltenden Polymeren als *P*1 und chlorhaltigen Polymeren als *P*2. Wie berichtet, ist eine Anzahl von Polymermischungen *P* mit LCST basierend auf der Kombination von Estergruppen enthaltenden Polymeren und chlorhaltigen Polymeren bekannt. Das Auffinden neuer Polymermischungen und das Maßschneidern derartiger Polymermischungen für den erfindungsgemäßen Einsatz ist im Falle dieser Polymermischungen besonders einfach. Dies wird in der DE-A 34 36 476 im Beispiel Nr. 1 dargestellt. Wie dort gezeigt wird, nimmt die Mischbarkeit der Polymethylacrylate (*P*1) mit einem gegebenen Polymeren (*P*2 = Chlorkautschuk mit 67% Chlor) mit zunehmender Lipophilie der Ester ab. Auch bei diesem System *P*1-V/*P*2-III (Copolymeres aus Isobutylmethacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat/Chlorkautschuk) läßt sich die Einsatzbreite im wesentlichen durch die Beweglichkeit der Polymermischungen *P* und damit durch die Glasatemperatur der Polymermischung einstellen.

So ist das Polymersystem  $P1-V/P2-III$  ohne Zusatz von Weichmachern oberhalb der LCST ein irreversibles Mehrphasensystem. In der Praxis führt kurzzeitiges, lokalisierendes Erwärmen (z. B. 30 Sekunden auf eine Temperatur oberhalb der LCST) zu einer bleibenden Weißverfärbung am Ort der Erwärmung. Hier liegt der Typ eines Systems zur Speicherung von Daten vor. Dabei wird die durch Erwärmung der Polymermischung  $P$  über die LCST erzeugte Trübung mittels einer lichtempfindlichen Vorrichtung, beispielsweise einer Fotozelle, gelesen.

Weitere Polymermischungen, die, wie die vorgenannten den Auswahlkriterien von  $P$  genügen, können in systematischer Weise aufgefunden werden, wobei jeweils die eine Komponente, beispielsweise  $P1$ , festgehalten wird und  $P2$  variiert wird.

Man kann dabei so vorgehen, daß der Polymerkomponente  $P1$  in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Toluol gelöst, Lösungen der Polymerkomponente  $P2$  in verschiedenen Mengenverhältnissen relativ zueinander zugemischt werden. Es wird dann ein Film ausgezogen und dieser Film einmal bei Raumtemperatur und dann bei erhöhter Temperatur (beispielsweise 100 Grad C, 140 Grad C) visuell beurteilt. Polymerunverträglichkeit zeigt sich häufig bereits beim Mischen der Polymerlösungen im Reagenzglas durch Trübung an. Dabei ist die Auswahl des Lösungsmittels wichtig, so sollte eine große Asymmetrie in der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung vermieden werden.

Eine andere Möglichkeit ist im Mischen der Polymeren in der Schmelze zu sehen. Dabei ist jedoch in der Regel unterhalb LCST zu arbeiten, da ein Mischen oberhalb der LCST stets zwei Phasen ergeben wird. Eine einfache Mischung der Polymeren kann auch dadurch erzielt werden, daß man eine homogene Lösung der Polymeren  $P1$  und  $P2$  in einem Lösungsmittel herstellt und diese, die Polymeren  $P1$  und  $P2$  enthaltende Lösung, in einem Nicht-Lösungsmittel ausfällt. Eine weitere Möglichkeit ist in der Polymerisation der Monomeren eines Polymeren, z. B.  $P1$ , in Gegenwart des Polymeren  $P2$  zu sehen. Man kann also die das Polymere  $P1$  aufbauenden Monomeren als Lösungsmittel für  $P2$  verwenden. Aber auch hier kann bei bestimmten Zusammensetzungen Phasentrennung im Verlauf der Polymerisation auftreten, so daß unter Umständen die Polymerisation zum Polymeren  $P1$  in mehreren Etappen durchgeführt werden muß. [Vgl. auch J. S.: Higgins and D. J. Walsh. Polyme Engineering and Science, 24, 555 (1984).]

#### Zu den Konfigurationen der Polymermischungen $P$

Die gegebenenfalls die niedermolekulare Substanz  $W$  in Form eines Weichmachers und/oder eines Lösungsmittels enthaltende Polymermischung  $P$  kann als solche auf einen Träger aufgebracht werden.

Die Polymermischung  $P$ , gegebenenfalls in Form eines die niedermolekulare Substanz  $W$  enthaltenden Gemisches kann zum Verkleben von Trägergrundlage und Deckschicht (die in der Regel materiell identisch sind) verwendet werden. Die Einbettung zwischen Träger- und Deckschicht kann auch nach Art eines Monomer/Polymer (Mopo-)Systems erfolgen.

Die Polymermischung  $P$  kann auch durch Co-Fällung dargestellt werden und als solche auf die Trägergrundlage aufgebracht, insbesondere aufgepreßt werden.

Zur Be- bzw. Verarbeitung der Polymermischung  $P$  sind die verschiedenen Verfahren der Kunststoffindustrie geeignet, wobei die jeweils physikalisch-chemischen Daten der Polymermischung  $P$  wie ihre  $T_g$ , LCST, Wärmebeständigkeit usw. berücksichtigt werden.

So kann die Polymermischung  $P$  beispielsweise durch Spritzgießen erzeugt oder bearbeitet werden. In anderen Fällen kann die Polymermischung  $P$  durch Extrusion erzeugt oder bearbeitet, beispielsweise auf eine Trägergrundlage aufgebracht werden. In beiden Fällen ist es vorteilhaft, wenn die Polymermischung  $P$  bei einer Temperatur unterhalb LCST erzeugt wird. Wie bereits erwähnt, können Polymermischungen, welche die von den erfindungsgemäßen Systemen  $P$  zu fordernden Bedingungen erfüllen, in gezieltem, systematischen Vorgehen aufgefunden werden.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Bestimmung der reduzierten Viskosität  $\eta_{\text{spec/c}}$  wird nach DIN 1342, 51 562 und 7745 vorgenommen.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

##### Polymer $P1$ : (siehe Beispiel 4)

Verwendet wird ein Copolymer aus:

72 Gew.-% Methylmethacrylat  
25 Gew.-% Cyclohexylmethacrylat  
3 Gew.-% Cyclohexylacrylat

Glasklares Polymeres mit einer reduzierten Viskosität  $\eta_{\text{spec/c}} = 43,3 \text{ ml/g}$   
(20 Grad C in  $\text{CHCl}_3$  im Micro-Ubbelohde-Viskosimeter)

##### Polymer $P2$ : (siehe Beispiel 5)

Verwendet wird ein Polystyrol:  
reduz. Viskosität  $\eta_{\text{spec/c}} = 23,4 \text{ ml/g}$

Die beiden Polymeren werden im Verhältnis 30 Gew.-Teile Copolymerisat *P*1 zu 70 Gew.-Teilen Polystyrol als *P*2 in Toluol: Xylol 1 : 1 (v/v) zu einer 15 Gew.-%-igen Lösung gelöst.

Hierzu gibt man 2 Gew.-% eines Farbstoffs <sup>®</sup>Makrolexrot GN (1-Methylaminoanthrachinon, Solvent Red 111 (Colour Index 60 505)).

Die Mischung aus 30 Gew.-Teilen Copolymerisat *P*1 und 70 Gew.-Teilen Polystyrol als Polymer *P*2 stellt ein glasklares Mischsystem *P* dar. Nach Zusatz des Farbstoffes kann sie in die Vorrichtung gemäß Fig. 1 verbracht werden.

Allgemein kann aus den Polymerkomponenten *P*1 und *P*2 und dem Farbstoff etwa in den o. a. Konzentrationen ein Film (durchschnittliche Dicke im Bereich 1 bis 100 µm) erzeugt werden. Als Trägermaterial kommen transparente Polymere wie z. B. PMMA, PC oder anorganische Gläser in Frage. Die Polymermischung *P* kann durch Spin-Coating oder Tauchen aus der Lösung aufgebracht werden. Trocknen und Entfernung des Lösungsmittels wird vorteilhafterweise im Vakuumtrockenschrank vorgenommen.

Durch Scannen eines fokussierten Laserstrahls entlang der zu erzeugenden Struktur wird die Schicht lokal über die Entmischungstemperatur erwärmt. Nach Abschalten des Laserstrahls verbleibt das Material im entmischten Zustand.

Durch Erwärmen einzelner Bereiche oder der gesamten Schicht auf eine Temperatur oberhalb der Glas-temperatur und dicht unterhalb der Entmischungstemperatur können die Polymerkomponenten interdiffundieren. Hierbei wird der Brechungsindexgradient abgebaut und die Transparenz der homogenen Mischung kann wieder erhalten werden. Die Information ist gelöscht. Ein nächster Schreibzyklus kann erfolgen.

Mittels eines Ar-Ionenlasers (514,5 nm) wird eine lokale Entmischungsstruktur mit einem Durchmesser von 20 µm erzeugt.

Belichtungszeit: 1 sec  
Intensität: 100 W/qmm

Dabei wird die homogene Mischung lokal über ihre Entmischungs-Temperatur erwärmt. Durch unterschiedliche Brechungsindices der beiden Komponenten *P*1 und *P*2 wird eine lokale Trübung am Ort der entmischten Phasen erzielt.

#### Beispiel 2

Durchführung analog Beispiel 1.

Für eine Mischung von Polystyrol ( $M = 100\,000$ ) und Polyvinylmethyläther ( $M = 35\,000$ ) wurde mit einer Intensität von 100 W/qmm eine Entmischungsstruktur mit einem Durchmesser von 20 µm erzeugt.

Parameter 30 Gew.-% PS in PVME  
Farbstoff DCM (Dye for Laser)  
10<sup>-4</sup> Gew.-%  
Belichtungszeit 1 Sec.

#### Beispiel 3

Als Vorrichtung wird die in Fig. 1 beschriebene Registrierzelle (1) verwendet. Als Speichermedium dient ein polymeres Mischsystem *P* bestehend aus Polyethylacrylat (40 Gew.-%) und Polyvinylidenfluorid (60 Gew.-%) Schichtdicke ca. 10 µm.

Die Polymermischungen *P* waren aus Polyvinylidenfluorid ( $M_n = 38\,000$  g/mol;  $M_w = 100\,000$  g/mol) mit Polyethylacrylat durch Schmelzmischen (intime Mischung durch Rollen der Schmelze) erzeugt (vgl. B. Endres et al., Colloid & Polymer Science 263, 361 – 371 (1985). Durch Scannen mit fokussiertem Laserlicht eines Argon-Lasers der Wellenlänge 514,5 nm (50 m Watt auf 10 µm fokussiert) entlang der zu erzeugenden Struktur wird die aus dem Mischsystem *P* bestehende Schicht (4) in Fig. 1 lokal über die Entmischungstemperatur erwärmt. Nach Abschalten des Laserstrahls verbleibt das Material im entmischten Zustand.

Durch Erwärmen einzelner Bereiche oder der gesamte Schicht auf eine Temperatur oberhalb der Glas-temperatur und dicht unterhalb der Entmischungstemperatur können die Polymerkomponenten interdiffundieren. Hierbei wird der Gradient der Brechungsindices abgebaut und die Transparenz der homogenen Mischung kann wieder erhalten werden. Die Information ist somit gelöscht.

#### Beispiel 4

Herstellung der Copolymerisate *P*1

720 g Methylmethacrylat  
25 g Cyclohexylmethacrylat  
3 g Cyclohexylacrylat werden mit  
3 g Azoisobuttersäurenitril und  
5 g Dodecylmercaptan als Regler

werden in einem <sup>®</sup>HOSTAPHEN-Schlauch im Wasserbad bei 60 Grad C polymerisiert.  
Es resultiert ein glasklares Polymeres das in Chloroform bei 20 Grad C eine reduzierte Viskosität  $\eta_{\text{spec}/c} = 43,3 \text{ ml/g}$  besitzt.

Beispiel 5

Herstellung des Polymerisats P2 = Polystyrol

Analog Beispiel 2 wird Styrol polymerisiert, außer daß tert. Dodecylmercaptan als Regler eingesetzt wird.  
10 Man erhält ein Polystyrol mit red. Viskosität (im  $\text{CHCl}_3$  bei 20 Grad C)  $\eta_{\text{spec}/c} = 23,4 \text{ ml/g}$ .

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -



Nummer: 37 23 522  
Int. Cl.<sup>4</sup>: G 11 B 7/00  
Anmeldetag: 16. Juli 1987  
Offenlegungstag: 2. Februar 1989

3723522

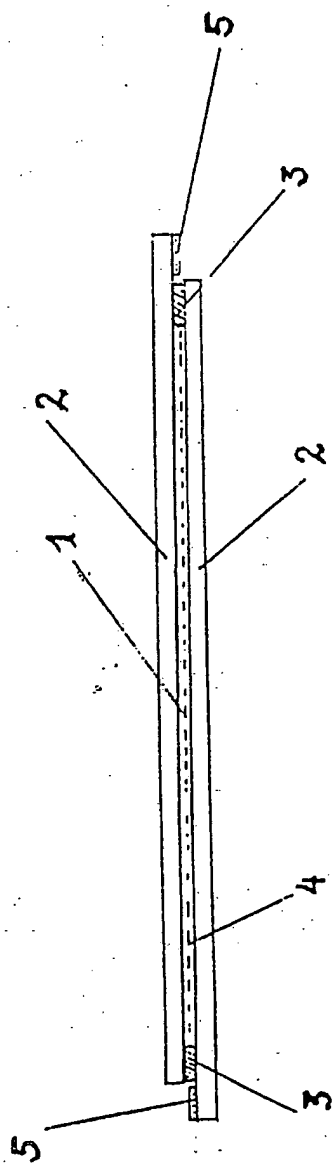


FIG. 1

ORIGINAL INSPECTED